

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-072785

(43)Date of publication of application : 24.04.1985

(51)Int.CI.

B41M 5/00

D21H 1/28

(21)Application number : 58-180549

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU
KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1983

(72)Inventor : SUZUKI SEIICHI
KODAMA KAZUO
MORIMOTO YUTAKA

(54) INK JET RECORDING PAPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-performance ink jet recording paper having a sufficient water resistance and a persistent light resistance by contacting a direct dye and an acid dye with a specific polyethylenimine quaternary ammonium compound on a recording paper.

CONSTITUTION: On a base paper, a polyethylenimine and a halogenated hydrocarbon or a protonic acid are reacted and then reacted with an alkylene oxide, or a polyéthylèneimine, an alkylene oxide, and a halogenated hydrocarbon are reacted to obtain a polyethylenimine quaternary ammonium compound. A coat layer containing the polyéthylèneimine quaternary ammonium compound, an antioxidant, and/or an ultraviolet rays absorber is formed on the base paper. The amount of the coat layer is preferably in the range of 0.01W10g/m², particularly 0.1W2g/m².

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-72785

⑫ Int. Cl.
B 41 M 5/00
D 21 H 1/28

識別記号

府内整理番号

7381-2H

7921-4L

⑬ 公開 昭和60年(1985)4月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 インクジェット記録用紙

⑮ 特願 昭58-180549

⑯ 出願 昭58(1983)9月30日

⑰ 発明者 鈴木 清一 横浜市鶴見区獅子ケ谷町951 C-102号
 ⑱ 発明者 児玉 和男 横浜市港南区芹が谷5丁目21番14号
 ⑲ 発明者 森本 豊 横浜市神奈川区西柴1番285号
 ⑳ 出願人 日本触媒化学工業株式 大阪市東区高麗橋5丁目1番地
 ㉑ 会社
 ㉒ 代理人 山口 剛男

印 刷 用 紙

1. 発明の名称

インクジェット記録用紙

2. 特許請求の範囲

① 基紙上に、ポリエチレンイミン類とハロゲン化炭化水素との反応、またはポリエチレンイミン類にプロトン酸を反応させた後アルキレンオキシドとの反応、またはポリエチレンイミン類とアルキレンオキシドおよびハロゲン化炭化水素との反応によって得られるポリエチレンイミン第4級アノニウム化合物の少なくとも1種と酸化防止剤および/または紫外線吸収剤を含む塗工層を設けたことを特徴とするインクジェット記録用紙。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、インクジェット記録用の記録用紙に関するものである。詳しくは印字した記録の耐水性および耐光性を改良したインクジェット記録用紙に関するものである。

インクジェットによる記録方法は、騒音の発生が少ないので、高速記録ができる、多色化である、上質紙、中質紙、普通紙のいずれの紙も使用できる等の理由からファクシミリ、各種プリンター用記録用紙等の広い分野に使用されている。

インクジェット記録用紙に具備する必要条件として、インクの紙への吸収速度が速いこと、紙面上に付着したインクが紙内層に吸収されること、紙面上にインクドットの広がりをしない、紙面上のインクドットの濃度が高い、記録物が十分な耐水性および耐光性を有すること等が要求される。

しかしながら、これらのインクジェット記録紙に要求される条件のうち、耐水性および耐光性を同時に満足する記録紙は得られないのが実状である。

上記に開示したインクジェット記録用紙について、従来から数多くの提案がされている。例えば、特開昭58-84992号は、ポリビニル・ビリジウム・プロマイド、ポリエチレンイミン等のポリカチオニ高分子電解質を接着した、表面塗工紙を提案。

特開昭57-102391号は、表面塗工用バインダー剤として、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン・酢酸ビニルコポリマー、水溶性エマルジョン等の樹脂を單独もしくは混合物を塗布した、表面塗工紙を提案。特開昭57-182445号は、ポリビニアルコール又はその誘導体を含有する記録シートに水性インキによりインクジェット記録後、該記録シートを加熱し、シート中のポリビニアルコール又は、その誘導体の分子内脱水による架橋方法を提案。特開昭57-101084号は、基材上に吸水性樹脂と、高分子接着剤とからなる中間層と、染料接着性を有する高分子接着剤、例えはポリビニルピリシン、ポリアクリル酸、陽性デンプン等を主剤とする最表面を設けた、表面塗工紙を提案。特開昭58-55283号は、顎料として軽質炭酸カルシウムを含み、バインターとしてヒドロキシエチセルロースとポリビニルピロリドンの混合物を使用した、表面塗工紙を提案。これらの提案は、いずれも耐水性に関する限りは、良好なものであるが、耐光性に関しては満足しえるものではない。

—3—

用されるが、これらの顎料を含有するインクを使用した記録物は耐光性に問題がある。

本発明の目的はインクジェットによる記録における諸条件の中で特に耐水性を満足し、しかも耐光性を損なうことのない高性能のインクジェット記録用紙を提供することにある。これらの目的は、直塗顎料および酸性顎料を記録紙上で特定のポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物と接触させることにより耐水性および耐光性の優れた記録物を得られることを見出した。

本発明は、基紙上にポリエチレンイミン類とハロゲン化炭化水素との反応、またはポリエチレンイミン類とプロトン酸を反応させた後アルキレンオキシドとの反応、またはポリエチレンイミン類とアルキレンオキシドおよびハロゲン化炭化水素との反応によって得られるポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物の少なくとも1種と酸化防止剤および/または紫外線吸収剤を含む塗工層を設けたことを特徴とするインクジェット記録用紙に関するものである。

—5—

また、特開昭57-87987号は、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、塩化第二クロム等の金属酸化物、金属塩化物、又はタンニン酸のうちの少なくとも1つを含む事を提案。特開昭57-87988号は、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、フェニルサリチル酸等の紫外線吸収剤を含む事を提案。特開昭57-87989号は、メチルヒドロキノン、ハイドロキノン等の酸化防止剤を含む事を提案。これらの提案は、いずれも耐光性に関する限りは満足しえるものではない。

記録物の耐光性を向上させる一般的な方法はインクジェットのインクに使用される顎料を耐光性の優れた顎料を選択して使用すればよい。しかし、インクジェットに使用されるインクは、ノズル目つまりを生じないよう固体化しない、色相の経時変化がない、粘度、表面張力等の物性値が経時変化しない、等の条件を満足しなければならない。しかしながら、インクジェット用のインクの顎料として、直接顎料および耐性顎料等が一般的に使

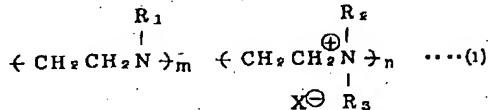
—4—

本発明のポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物は、たとえば、次の方法により製造される。

- (1) ポリエチレンイミン類とハロゲン化炭化水素とを反応させる方法
- (2) ポリエチレンイミン類とプロトン酸を反応させた後、アルキレンオキシドと反応させる方法
- (3) ポリエチレンイミン類とアルキレンオキシドを反応させた後、ハロゲン化炭化水素を反応させる方法。

これらの方法で得られる生成物のうち、特に良好な効果を与えるものとしては、

一般式 (1)



(式中、 \ominus は \ominus または \oplus 以上の大文字、 \rightleftharpoons は \rightleftharpoons 以上の大文字、 R_1 は水素、炭素数1~20のアル

—6—

キル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数2以上のヒドロキシアルキル基、R₁およびR₂は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数2以上のヒドロキシアルキル基、Xはハロゲン原子または無機のプロトン酸残基、または有機プロトン酸残基を示す。)の構造単位で表わされるポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物である。

ポリエチレンイミン類とハロゲン化炭化水素との反応は、常温～200℃、好ましくは40～150℃の温度、常圧～20kPa／atm G、好ましくは常圧～10kPa／atm Gの圧力範囲内で行なうことができる。

ポリエチレンイミン類とプロトン酸との反応は、常温～100℃、常圧下で行なうことができる。

ポリエチレンイミン類とアルキレンオキシドとの反応は、温度20～200℃、好ましくは30～100℃の温度、常圧～20kPa／atm G、好ましくは常圧～10kPa／atm Gの圧力範囲で行なうことができる。

7

ホウ酸、ヨウ化水素酸等の無機酸、半酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、乳酸、マロン酸、クエン酸、フタル酸、マレイン酸、スマール酸、コハク酸、ロートルエンスルホン酸、アジピン酸、ソルビン酸、トリメリット酸、ビロメリット酸、アクリル酸、メタアクリル酸、グルタル酸、セバシン酸、テレフタル酸等の有機酸が挙げられる。

ハロゲン化炭化水素としては、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、臭化エチル、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、エチレンクロルヒドリン、エビクロルヒドリン、エチレンプロムヒドリン、モノクロロ酢酸、塩化ベンジル、1,2-ジクロロエタン、1,3-ジクロロプロパン、1,2-ジクロロブタン等が挙げられる。

酸化防止剤は、フェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、高分子型フェノール系、硫黄系、リン系等の化合物、あるいはエリソルビン酸、アスコルビン酸およびその誘導体が挙げられる。フェノール系酸化防止剤としては、たとえば2,6-ジ-第三-ブチル-4-クレゾール、

- 9 -

ポリエチレンイミン類はポリエチレンイミンまたはポリエチレンイミン変性物が使用される。ここで使用するポリエチレンイミンは分子量100～1,000,000、好ましくは300～200,000である。また、ポリエチレンイミン変性物はポリエチレンイミンをアルデヒド、ハロゲン化炭化水素、イソシアネート、尿素、酰等の化合物で、部分変性したもののが挙げられる。

アルキレンオキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-2-ブチレンオキシド、2-3-ブチレンオキシド、ヘキセンオキシド、ステレンオキシド等の1種または2種以上でよく、その配列はグラフト型、ブロック型および／またはランダム型のいずれでもよい。また、いずれのものが先に付加してもよい。特にエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体が好ましい。得られるポリエーテルの分子量は600～5,000,000の範囲である。

プロトン酸としては、過酸、過塩素酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亞リン酸、次亜リン酸、硝酸、

8

チル化ヒドロキシアニゾール、2,6-ジ-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル-β-(3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等が挙げられる。ビスフェノール系酸化防止剤としては、たとえば2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-第三-ブチルフェノール)、2,2'-メチレジ-ビス-(4-エチル-6-第三-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-第三-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-第三-ブチルフェノール)等が挙げられる。高分子型フェノール系酸化防止剤としては、たとえば1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス【メチレン-3-(3',5'-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)】プロピオネート】メタン、ビス【3,3'-ビス-(4-ヒドロキシ-3'-t-ブチルフェニル)】ブチリックアシッド】グリコールエステル、トコフェロ

- 10 -

ール等が挙げられる。防腐系酸化防止剤としては、たとえばジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジオプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等が挙げられる。リン系酸化防止剤としては、たとえばトリフェニルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、サイクリックネオベンタノンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)、トリス(ノニル・フェニル)ホスファイト、トリス(モノ、ジノニルフェニル)ホスファイト等が挙げられる。その他エリソルビン酸(またはNa塩)、ジブチルヒドロキシトルエン、4-(α -トコフェロール、ソルジヒドログアヤレチック酸、ブチルヒドロキシアニソール、ヒーアスコルビン酸(又はNa塩)、ヒーアスコルビン酸ステアリン酸エステル、イソアスコルビン酸(又はNa塩)、没食子酸プロピル、ハイドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンジメチルエーテル、ジフェニルアミン、ピロガロール等が挙げられる。これらの酸化防止剤の中でも、水溶性酸化防止剤が好ましい。その中で

ヒーアスコルビン酸(又はNa塩)、イソアスコルビン酸(又はNa塩)等が好ましい。

酸化防止剤の使用量はポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物に対して0.01重量%以上、特に0.1重量%以上が好ましい。

紫外線吸収剤は、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンソトリアゾール系、シアノアクリレート系等の化合物が挙げられる。サリチル酸系紫外線吸収剤としては、たとえばフェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等が挙げられる。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、たとえば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メドキシ-5-スルフォベンゾフェノン、2-

112

2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-スルフォベンゾフェノンNa塩等が挙げられる。ベンソトリアゾール系紫外線吸収剤としては、たとえば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンソトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンソトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンソトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンソトリアゾール等が挙げられる。シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、たとえば、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート等が挙げられる。これらの中でも、水溶性紫外線吸収剤が好ましい。

紫外線吸収剤の中でも、水溶性の2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルフォベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-スルフォベンゾフェノンNa塩等が好ましい。

紫外線吸収剤の使用量はポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物に対して0.01重量%以上、特に0.1重量%以上が好ましい。

本発明の紙をポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物で処理し塗工層を設ける方法は、紙にポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上の水溶液を、塗布、浸漬法およびスプレー等により処理される。

塗布はサイズプレス、ゲートロール、ロールコーラー、ブレードコーラー、エアナイフコーラー、グラビアコーラー、バーコーラー、フラッシュユコーラー、チャングレックスコーラー、カーテンコーラー等の装置を使用することができる。塗布量は0.01~10g/m²、特に0.1~2g/m²

- 14 -

の範囲とすることが好ましい。

紙をポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物で処理した後の乾燥は、空温自然乾燥または石油ストーブ、ガスヒーター、電気ヒーター、スチーム加熱ヒーター、熱風乾燥、赤外線乾燥、ドラムドライヤー等の方法を採用することができる。

本発明のポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物、酸化防止剤および／または紫外線吸収剤を含む塗布液の使用根柢は抄紙工程後塗布する方法、あるいは市販の紙をポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物、酸化防止剤および／または紫外線吸収剤を含む塗布液で塗布する方法等のいずれの方法も採用することができる。

ポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物、酸化防止剤および／または紫外線吸収剤を含む液で処理する際に、必要により水溶性ポリマー、増粘剤、界面活性剤、消泡剤、等を配合できる。

本発明の紙は、普通紙、アート紙、コート紙、重量施工紙、キャストコート紙等の施工印刷用紙、インクジェット記録用紙、印刷用紙、包装用紙等

に使用される上質紙、雑誌、新聞紙等の中質紙またはパルプ等のセルロース繊維のいずれも使用することができる。また、これらに必要に応じて顔料、バインダー、分散剤、消泡剤、潤滑剤、防腐剤、流動変性剤等が含有される。

本発明のインクジェット用インクに用いられる染料は直接染料、酸性染料、媒染染料、金属錯塩染料、建設染料、分散染料、螢光染料等が挙げられ、特に直接染料、酸性染料等の染料が好適に使用される。具体例としては次の染料を挙げることができる。

(1) 直接染料

C.I. Direct Red 75 (C.I. 25380)
C.I. Direct Red 79 (C.I. 29065)
C.I. Direct Red 80 (C.I. 29225)
C.I. Direct Yellow 27 (C.I. 13950)
C.I. Direct Yellow 28 (C.I. 19555)
C.I. Direct Yellow 33 (C.I. 29020)
C.I. Direct Blue 71 (C.I. 34140)
C.I. Direct Blue 78 (C.I. 24411)

- 15 -

- 16 -

C.I. Direct Blue 86 (C.I. 174180)

(2) 酸性染料

C.I. Acid Red 32 (C.I. 17065)
C.I. Acid Red 37 (C.I. 17045)
C.I. Acid Red 87 (C.I. 45380)
C.I. Acid Yellow 23 (C.I. 119140)
C.I. Acid Yellow 28 (C.I. 18900)
C.I. Acid Yellow 38 (C.I. 25135)
C.I. Acid Blue 29 (C.I. 20460)
C.I. Acid Violet 34 (C.I. 61710)
C.I. Acid Black 52 (C.I. 15711)

以下の実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部は重量部、%は重量%を表わす。

実施例および比較例における評価方法は次に規定する方法に従って行なった。

○ 評価方法

1) 使用した紙

- 17 -

ステキヒト法によるサイズ度が25秒の
普通紙

2) 塗布方法及び塗布量

各塗布試料の1重量%水溶液を調製し、
バーコーターを用いて約0.2～1g／m²塗布した。

3) 印刷方法

インクジェットノズル（ノズル直径50
μ）を有する、インクジェットプリンター
でシアン、マゼンタ、イエローを噴射。

4) 耐水性

インクジェット記録紙を水に10分浸漬し、記録用を指でこすった場合の記録用のハクリ。

○ 全くハクリなし。

△ ハクリなし。

× ハクリ有り。

5) 耐光性

インクジェット記録紙をカーボンアーケ
（飛沫フェードテスタCF-20N）下に、

- 18 -

約5~24時間露置。

- 未処理紙と同等の退色度。
- △ 未処理紙とほぼ同等の退色度。
- × 未処理紙以上の退色度。

本発明に使用したポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物の調製例を次に示す。

(1) ポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物(1)

搅拌器を備えたステンレス製オートクレープ中に、ポリエチレンイミンの30重量%水溶液(日本触媒化学工業製、商品名エボミンSP-012、分子量1200)100重量部を仕込み、温度90~100°C、圧力1~5kg/cm²で塩化メチル7.0重量部を供給し、5時間反応を行なった。このようにして得られた生成物をポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物(1)とする。

(2) ポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物(2)

1.9

れた生成物をポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物(2)とする。

搅拌器を備えたステンレス製オートクレープ中に、ポリエチレンイミンの30重量%水溶液(日本触媒化学工業製、商品名エボミンSP-012、分子量1200)100重量部および硝酸44重量部を仕込み、温度90~100°C、圧力1~5kg/cm²でプロピレンオキシド7.0重量部を供給し、5時間反応を行なった。このようにして得られた生成物をポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物(3)とする。

(3) ポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物(3)

搅拌器を備えたステンレス製オートクレープ中に、ポリエチレンイミンの30重量%水溶液(日本触媒化学工業製、商品名エボミンSP-012、分子量1200)100重量部を仕込み、温度60~70°C、圧力1~5kg/cm²でエチレンオキシド3.0重量部およびエピクロルヒドリン6.5重量部を供給し、3時間反応を行なった。このようにして得ら

2.0

料	試	料	(重量部)	耐光性			耐水性	耐水性	耐水性
				*1	*2	*3			
PEI	ポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物	A	0.01	0.01	0.01	0.01	99	99	99
		B	0.01	0.01	0.01	0.01	99	99	99
		C	0.01	0.01	0.01	0.01	99	99	99
1	1	1	1	1	1	1	100	99	99
2	1	1	1	1	1	1	99	99	99
3	1	1	1	1	1	1	99	99	99
4	1	1	1	1	1	1	99	99	99
5	1	1	1	1	1	1	99	99	99
6	1	1	1	1	1	1	99	99	99
7	1	1	1	1	1	1	99	99	99
8	1	1	1	1	1	1	99	99	99
9	1	1	1	1	1	1	99	99	99
実施例	1	1	1	1	1	1	1	1	1
比較例	2	2	2	2	2	2	2	2	2

2.1

-566-

表中

*1 PEI: ポリエチレンイミン (分子
量 1200)

*2 酸化防止剤: L-アスコルビン酸ソ
ーダ

*3 紫外線吸収剤: 2', 2'-ヒドロキ
シ-4', 4'-ジメト
キシ-5-スルフォベ
ンゾフェノンNa 塩

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

代理人 山口 朝男 